

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H05K 1/00

H01B 3/30

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00105375.2

[43]公开日 2000年10月11日

[11]公开号 CN 1269693A

[22]申请日 2000.3.31 [21]申请号 00105375.2

[30]优先权

[32]1999.4.1 [33]JP [31]95470/1999

[71]申请人 味之素株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 关保明 伊东孝史 望月秀司

古田清敬 畑岛敏彦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

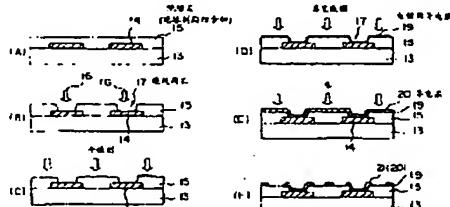
代理人 邵红 杨丽琴

权利要求书1页 说明书10页 附图页数2页

[54]发明名称 多层印刷电路板用的绝缘树脂组合物

[57]摘要

本发明提供一种可以确保导体层的粘附强度并可以满足耐热性和电绝缘特性要求的多层印刷电路板用的绝缘树脂组合物。为了由等离子处理在所述绝缘层的表面得到凹凸形状，在作为多层印刷电路板的绝缘层15用的绝缘树脂组合物中，含有等离子处理的蚀刻速度不同且相互不互溶的2种以上的树脂。由此，可以确保导体层的粘附强度并满足耐热性和电绝缘特性。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种多层印刷电路板用的绝缘树脂组合物，其特征在于，用作该多层印刷电路板的绝缘层的绝缘树脂组合物中，含有两种以上的具有等离子处理的蚀刻速度差的、且相互不相溶的树脂，以便在上述绝缘层的表面上用等离子处理形成凹凸形状。
- 5 2. 按照权利要求 1 所述的多层印刷电路板用的绝缘树脂组合物，其特征在于，用等离子处理的上述绝缘层的表面粗糙度调整成在 100 ~4000nm 范围内。

说 明 书

多层印刷电路板用的绝缘树脂组合物

5 本发明涉及作为导体层与绝缘层交替叠层的多层印刷电路板的绝缘层用绝缘树脂组合物，并涉及与导体层有优异粘附性、高耐热性以及高可靠绝缘性的多层印刷电路板用绝缘树脂组合物。

近年来，随着电子仪器的小型化、高性能化，印刷电路板向高密度化、多层次化飞速发展。然而通过将已经形成了电路的电路板与预浸料和铜箔叠层压制而多层次化、并由通孔来进行各层间的连线那样的以往的制造方法中，由于通孔的形成使电路设计的自由度下降和高密度化变得困难，而且，由于必须进行通孔内的电镀，这就使导体的厚度变厚而不利于精细图案的形成。

15 作为解决这样的问题的方法，近年来已受到关注的是，在内层电路板的导体层上交替地叠层上有机绝缘层的组合方式的多层次印刷电路板的制造技术。例如特开平7-304931号公报和特开平7-304933号公报已揭示了在形成电路的内层电路板上涂布环氧树脂，经加热固化后用粗化剂在表面形成凸凹的粗化面，在此粗化面上镀上导体层而形成的多层次印刷电路板的制造方法。还有，在特开平8-64960号公报中已揭示了在涂布了底漆粘合剂并暂时干燥后贴合膜状加成的粘合剂，加热固化，在用碱性氧化剂粗化后，再由电镀来形成表面导体层的多层次印刷电路板的制造方法。在这些场合，为达到确保导体层与树脂绝缘层的充分粘附强度的目的而在绝缘层表面形成凹凸的方法是，通过用浸渍或喷雾等方法使含有高锰酸钾等氧化剂、碱、有机溶剂之类粗化剂分解或溶解的成分的树脂层与粗化液(粗化剂)接触的湿式处理来进行的。

25 这里来简单的说明已有的多层次印刷电路板的一般制造方法。

首先，如图2(A)所示，在由例如玻璃环氧树脂等构成的绝缘性芯材1的表面用铜箔等形成预定的布线图案2，在此芯材1的整个表面用网板印刷等方法涂布形成绝缘层3。由于此绝缘层3的材料之主体材质是由环氧树脂所构成，此绝缘层3的树脂中已混入了适当数量的、为后述粗化工序中溶解掉的填料4。

接着，如图2(B)所示，用例如二氧化碳激光5在预定位置选择性

地形成贯通此绝缘层 3 那样的连线用孔 6，并使内部的布线图案 2 暴露出来。接下来，如图 2(C)所示，用例如高锰酸钾等碱性粗化药液作用于上述绝缘层 3 的表面，把可被前述粗化药液溶解的上述填料 4 溶掉，形成了多个凹凸部 8，从而使绝缘层 3 的表面粗面化了。

5 然后，如图 2(D)所示，依次进行无电解电镀和电解电镀，依次形成了由铜等构成的电镀用导体层 10 和导体层 11。由此，可以导通导体层 11 和基底的布线图案 2。进一步，把此导体层 11 进行蚀刻，得到了第 2 层的布线图案 12。

10 在此之后，通常的工序是在再度形成绝缘层后再进行布线图案化，通过反复进行上述工序来制造多层印刷电路板。

不过，在这种湿式处理中，必须充分进行粗化液的离子浓度和 pH 浴的温度等浴管理，它不仅相当繁杂，而且还存在由于浴的寿命而造成的废液处理问题。

15 还有，由于线宽以及线间宽度的微细化，要求填料 4 的粒径更小，而且此填料 4 的粒径的限度是 $10\mu\text{m}$ 左右，在此状态下进行微细化加工时则存在有绝缘层与导体层的粘附强度变差的问题。

还有，即使填料 4 的粒径可以制成更小，但在进行后续工序的无电场电镀时又存在处理液进入难的问题。

本发明着眼于上述问题点，提出了有效解决这些问题的方案，其目的是不用历来的湿式处理使表面粗化而是用等离子或溅射等干式处理来进行表面粗化、以提供可以确保导体层的粘附强度并满足耐热性和电绝缘特性的多层印刷电路板用绝缘树脂组合物。

为解决上述问题，本发明人等经过锐意的研究，结果发现，如下所示的树脂组合物具有极优异的性能，从而完成了本发明。也就是说，
25 本发明是作为多层印刷电路板的绝缘层使用的绝缘树脂组合物中，含有 2 种以上为了由等离子处理在所述绝缘层的表面得到凹凸形状而等离子处理的蚀刻速度不同且相互不互溶的树脂之绝缘树脂组合物。

由此，用等离子处理等干式处理来使绝缘层的表面进行微细粗面化处理成为可能。在此场合，等离子处理的上述绝缘层的表面粗度以
30 调整在 $100\sim4000\text{nm}$ 范围内为优选。

下面根据附图来详述与本发明的多层印刷电路板用绝缘树脂组合物有关的一个实施例。

首先，多层印刷电路板绝缘层用的本发明绝缘树脂组合物，其特征在于，它含有 2 种以上的在等离子处理时的蚀刻速度不同，且相互不互溶的树脂，以便用等离子处理时能在所述绝缘层的表面得到凹凸形状。

此绝缘树脂组合物中，为了在氧和/或氩气氛下使用等离子处理能在绝缘层的表面形成凹凸，上述那样的绝缘树脂组合物中至少有 2 种以上的树脂，这些树脂必须同时满足其蚀刻速度有差别和相互之间为不相溶的这样二个条件。也就是说，如果只满足上述 2 个条件中的一个的话，等离子处理得到的只是表面均匀粗化而得不到所期望的凹凸形状。还有，为确保与导体层有充分的粘附强度，等离子处理的表面凹凸的粗度希望在 100~4000nm 范围。如果此树脂的蚀刻速度不同的话，只要调节等离子处理的时间就可以控制等离子处理的表面粗度。

不过，等离子处理的粗化能力随功率密度、压力、装置的形状、功能等而不同，因此要得到期望的粗度就有必要作适当的考虑来决定处理的时间。当表面粗度在比 100nm 小的场合，就得不到充分的粘附强度，而大于 4000nm 的场合则对精细图案的形成有障碍。

本发明中所述表面粗糙度是以例如 10 点的平均粗细(R_z)来表示的。表面粗度测定用的是三鹰光学仪器株式会社制造的非接触三维测定装置“NH-3”进行的。

这里来简单的说明以上述绝缘树脂组合物作为绝缘层使用时的多层印刷电路板的制造方法。

首先，如图 1(A)所示，在例如由玻璃环氧树脂等构成的绝缘性芯材 13 的表面上用铜箔等来形成预定的布线图案 14，在此芯材 13 的整个表面上用网板印刷等方法涂布形成由本发明绝缘树脂组合物构成的绝缘层 15。此绝缘层 15 用的是前述干蚀刻速度不同的 2 种以上的有机树脂的混合组合物。此绝缘层 15 的主体材料是例如环氧树脂与干蚀刻速度比其相对较高的聚酰亚胺树脂等的混合组合物。在此绝缘层 15 中不含有先前说明那样的作为粗化成分的填料。

接着，如图 1(B)所示，在电的连接部，用例如 YAG 激光 16 选择性地形成贯通上述绝缘层 15 那样的连线用孔 17，使内部的布线图案 14 暴露出来。

接着，把整个芯材装入干蚀刻装置如图 1(C)所示进行干蚀刻。由

此干蚀刻在构成绝缘层 15 的整个树脂表面中仅仅选择性的除去干蚀刻速度高的树脂表面的厚度。这样，蚀刻速度低的树脂部分并没有被蚀刻除去而变成凸部留下，结果使整个表面成为现出均匀凹凸的粗面化。

5 进行此时的蚀刻处理以使用通常的反应性离子蚀刻(RIE)装置等为好，为进行干蚀刻使用氩等惰性气体来作为蚀刻气。接着，把此整个芯材装入使用真空成膜方法的溅射装置内进行溅射成膜，如图 1(D)所示那样在绝缘层 15 的表面和连线用孔 17 的内壁面整个形成电镀用导体层 19。

10 接下来，如图 1(E)所示，在上述电镀用导体层 19 上通过电镀形成比如由铜构成的导体层 20。由此使上述导体层 20 与其下层的布线图案 14 的导通成为可能。进一步，如图 1(F)所示，蚀刻此导体层 20 形成第 2 布线图案 21。用通常的工序在此第 2 布线图案 21 的表面形成绝缘层，其后再次进行布线图案化，通过反复进行上述工序制造成多层印刷电路板(组合基板)。

15 由此，用本发明的绝缘树脂组合物就可以代替历来用的湿式无电解电镀而用真空成膜来形成电镀用基底导电层，微细化中就可以没有历来的无电解电镀处理液难进入孔内而发生导通不良的问题。

20 下面来具体说明上述绝缘层 15 所用的绝缘树脂组合物。作为本发明的绝缘树脂组合物的特征是，其在氧和/或氩气氛下等离子处理的蚀刻速度不同而且树脂相互不互溶，而且只要是具有作为层间绝缘材料所要求的电特性、耐热性等特性的组合物都可以并沒有特別限制。这样的树脂的例子列举的有：(除聚酰亚胺树脂、环氧树脂、氟酸盐酯树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂、聚氨基树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、苯氧树脂之外，还有丁二烯、丙烯腈、
25 苯乙烯。(甲基)丙烯酸酯等有双键的化合物的单独或 2 种以上的共聚物、橡胶成分等。特别是考虑到高耐热性、低介电常数等电特性，其中以用聚酰亚胺树脂、环氧树脂、氟酸盐酯树脂、聚苯醚树脂、聚醚砜树脂来作母体树脂为优选，而且并用它们中的不相溶而且等离子蚀刻速度不同的树脂为好。)

30 可列举的上述聚酰亚胺树脂的种类有缩合型热塑性聚酰亚胺、热固性聚酰亚胺、聚酰氨酰亚胺等，但以用溶剂可溶解者为好。所述缩合型热塑性聚酰亚胺，可以使用的有，例如酸酐与多胺的缩聚反应的

生成物和主链中引入提高溶解性的柔性结构(-O-、-SO₂-等)以及在侧链上引入大体积的基团的聚酰亚胺等。作为具体例子(商品名)有, GE塑料(株)制造的“ウルテム”、新日本理化(株)制的“リカコート”、旭チバ(株)制的“マトリイミド”等,还有,这些热塑性聚酰亚胺的前体聚酰氨酸,可以使用例如東レ(株)制的“トレニース(商品名)”、三井化学(株)制的“LARC-TPI(商品名)”等。

还有,所述热固性聚酰亚胺是具有例如ナジック(Nasik)、乙炔基、烯丙基、联苯基、呋喃环、马来酸酐缩亚胺等交联部位的反应性齐聚酰亚胺,作为具体例子(商品名)列举的有三井化学(株)制的“BMI-S”、“BMI-M-20”、“BMI-PP”、“BMI-TDA”、“BMI-MP”、昭和高分子(株)制的“VB-1树脂”、ケイ・アイ化成(株)制的“BMI-H”、“BMI-80”、“BMI-70”、旭チバ(株)制的“ケルイミド”、丸善石油化学(株)制的“BANI”等。进一步说,使用上述热固性聚酰亚胺的场合,与具有能与交联部位反应的胺和二烯等反应性基团的化合物合并使用也可以。还有,所述聚酰氨酰亚胺列举的有ティジン・アモコエンジニアリング塑料(株)制的“トーロン(商品名)”等。

在本发明中用的上述环氧树脂的具体例子可以列举的有,双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、烷基苯酚酚醛清漆型环氧树脂、萘型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、酚类与具有酚性羟基的芳香醛的缩合物的环氧化物、脂环式环氧树脂以及溴化的上述环氧树脂等,以液状或溶剂可溶者为好。还有,为提高耐热性和电特性,把双酚型环氧树脂和三缩水甘油基异氰酸酯等固态环氧树脂微粉化的粉末分散于本树脂组合物中使用时并没有任何妨害。还有,含有作为反应性稀释剂的单官能环氧树脂也可以。

在使用上述环氧化合物的场合,优选的是与环氧树脂固化剂合并使用。在没有使用环氧树脂固化剂的场合,其未固化变成固化需要高温与长时间。这样的环氧树脂固化剂的具体例子可列举的有,咪唑和/或其衍生物、多胺类、多胺类的有机盐和/或环氧加成物、三级胺类、四级铵盐、膦类、𬭸盐、光阳离子聚合催化剂等。

相对于上述环氧化合物100重量百分数,此环氧树脂固化剂的用量优选为0.01~25重量百分数,0.1~15重量百分数为特别优选。当小

于 0.01 重量百分数时其从未固化变成固化需要高温与长时间。另一方面，在大于 25 重量百分数的场合，产生了树脂组合物的保存稳定性问题而使固化物的特性下降。

列举的本发明中使用的上述氰酸盐酯树脂的具体例子有，双酚 A 二氰酸酯和/或其预聚物、四甲基双酚 A 二氰酸酯和/或其预聚物、六氟双酚 A 二氰酸酯和/或其预聚物、双酚 AD 二氰酸酯和/或其预聚物、双酚 S 氰酸酯和/或其预聚物、苯酚酚醛清漆型氰酸盐酯等。

使用上述氰酸盐酯树脂的场合，以与固化催化剂合并使用为优选。在不用催化剂的场合，从未固化变成固化需要高温与长时间。此固化催化剂的具体例子列举的有，铜、铅、锡、锰、镍、铁、锌、钴等过渡金属与辛酸或环烷酸等羧酸成的盐和与由乙酰丙酮等形成的螯合衍生物。

相对于上述氰酸盐酯树脂 100 重量百分数，上述氰酸盐酯树脂的固化催化剂用量优选为 10~2000 ppm，50~600 ppm 为特别优选。在低于 10ppm 时，其从未固化变成固化需要高温和长时间。另一方面，在大于 2000ppm 的场合，树脂组合物发生保存稳定性的问题，固化物的特性也下降。

实行等离子处理所得到的绝缘树脂表面的凹凸形状，不仅随本发明的绝缘树脂组合物中所用的树脂的种类而变化，还随其配合比而变化。据此，在考虑所组合的树脂的相分离程度、蚀刻速度的同时，还有必要适当调整适宜的配合比来得到所期望的形状。

本发明的绝缘树脂组合物中可以根据必要而使用有机溶剂。典型的有机溶剂，除了 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲乙酮之外，还有环己酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂、乙酸丙二醇单甲醚酯、乙酸二甘醇一乙醚酯等酯类、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基二甘醇一乙醚、丁基二甘醇一乙醚、丙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚等二醇醚类、甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香烃等，这些溶剂可以单独或 2 种以上组合使用。

本发明的绝缘树脂组合物中除了上述成分之外，还可以使用大家经常使用的添加剂。例如，可以使用硫酸钡、钛酸钡、氧化硅粉、无定形二氧化硅、滑石、粘土、云母粉等无机填料、硅橡胶粉、尼龙粉、

氟树脂粉等有机填料、石棉、有机改性膨润土(商品名“オルペン”)、改性膨润土(商品名“ペントン”)等增稠剂、硅氧烷系、氟系、高分子系消泡剂和/或调整剂、咪唑系、噻唑系、三唑系、硅烷偶合剂等赋予粘附性的试剂之类添加剂。还有，根据需要可以使用大家经常使用的酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、双偶氮黄、氧化钛、碳黑等着色剂。不过，在树脂组合物中无机成分要限制在 50 重量百分数以下，最好限制在 30 重量百分数以下，这样可以形成激光加工性优异的绝缘层。当无机成分超过 50 重量百分数时采用激光难以加工出形状良好的 100μm 以下的小粒径粒状孔，就会产生在进行电镀时连线可靠性和激光加工速度下降等生产性问题。

作为在多层印刷电路板的制造中把本发明的绝缘树脂组合物叠层于已形成电路的电路板的导体层上面的方法，列举的有，例如网板印刷法、辊涂法、喷涂法等已知的方法。在涂布工序之后，在含有有机溶剂的场合下干燥后加热固化。干燥条件是，在 70~130°C、5~40 分钟、加热固化的条件是，在 130~250°C、15~120 分钟范围内为优选。还有，通过把本发明的绝缘树脂组合物成膜，并在加压、加热条件下用叠层或压制叠层在已形成电路的电路基板上。

<实施例>

下面用实施例来更具体的说明本发明，不过本发明并不限于这些实施例。

<实施例 1>

把热塑性聚酰亚胺树脂(G·E 塑料(株)制的“ウルテム”)70 份、双酚 A 型环氧树脂(油化シェル环氧(株)制的“EP1001”)30 份在搅拌下使之溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简称 NMP)中，再向其中加入作为环氧树脂固化催化剂的 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成(株)制的“2E4MZ”)0.9 份，调制成绝缘树脂组合物。把此绝缘树脂组合物用棒涂印刷涂布在预先形成了电路的基板上，在 80°C 预干燥 30 分钟后，接着在 150°C 加热 1 小时使之固化。把此绝缘树脂组合物的固化物在氩气分压为 0.05 毛、RF(射频)功率 200W 下进行 4 分钟的氩等离子表面粗化处理，其后在溅射装置中形成铜薄膜层。接着，在此铜薄膜

上进行铜的电解电镀形成 20μm 铜厚的导体层，制成样品。

<实施例 2>

把热塑性聚酰亚胺树脂(新日本理化(株)制的 SN-20)65 份、双酚 A 5 型环氧树脂(油化シェル環氧(株)制的 EP1001)35 份在 NMP 中搅拌使之溶解，再向其中加入作为环氧树脂固化催化剂的 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成(株) 制的 “2E4MZ”)0.9 份，调制成绝缘树脂组合物。对此绝缘树脂组合物按实施例 1 同样方法进行处理制作样品。

10 <实施例 3>

把热塑性聚酰亚胺树脂(G·E 塑料(株) 制的 “ウルテム”)80 份、双酚 A 二氯酸酯的预聚物(チハカイギ - (株)制的 “B-30”)20 份在 NMP 中搅拌使之溶解，再向其中加入作为氯酸盐酯树脂固化催化剂的辛酸锡 0.006 份，调制成绝缘树脂组合物。除了热固化条件为 200°C、1 小时之外，按实施例 1 同样方法进行处理制备样品。

<比较例 1>

把双酚 A 二氯酸酯的预聚物(チハカイギ - (株)制的 “B-30”)70 份、双酚 A 型环氧树脂(油化シェル環氧(株)制的 “EP1001”)30 份在乙酸二甘醇一乙醚酯中搅拌使之溶解，再向其中加入作为固化催化剂的辛酸锡 0.02 份，调制成绝缘树脂组合物。除了热固化条件为 200°C、1 小时之外，按实施例 1 同样方法进行处理制作样品。

<比较例 2>

25 把双酚 A 型环氧树脂(油化シェル環氧(株)制的 “EP1001”)30 份与苯氧基树脂(东都化成(株)制的 “YP-50S”)70 份在乙酸二甘醇一乙醚酯中搅拌使之溶解，再向其中加入作为环氧树脂固化催化剂的 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成(株)制的 “2E4MZ”)2.1 份，调制成绝缘树脂组合物。对此绝缘树脂组合物按实施例 1 同样方法进行处理制作样品。

30 在表 1 中示出了上述实施例 1~3 和比较例 1、2 中所用的各个树脂其单独在氩气氛下等离子处理的蚀刻速度。还有，表 2 示出了由选择

和合并使用这些树脂的组合物用上述各例的方法制成的各样品的评价结果。

表 1

树脂	蚀刻速度(μm/sec)	固化·干燥条件	催化剂加入量
ウルテム	1.0	#1	-
SN-20	0.9	#1	-
EP1001	0.3	#2	3%2E4MZ
B-30	0.14	#1	200 ppm 辛酸锡
YP-50S	3.5	#2	-

5 #1 80°C × 30 分钟 + 200°C × 60 分钟

#2 80°C × 30 分钟 + 150°C × 60 分钟

表 2

组成	实施例			比较例	
	1	2	3	1	2
ウルテム	70		70		
SN-20		70			
EP1001	30	30		70	70
B-30			30	30	
YP-50S					30
2E4MZ	0.9	0.9			2.1
辛酸锡			0.006	0.02	
等离子处理后的粗糙程度	○	○	○	×	×
退火后的膨胀	○	○	○	×	×
剥离强度(kg/cm)	1.2	1.0	1.0	不能测定	0.2
焊接耐热(260°C × 30sec)	○	○	○	×	×

10 由实施例 1~3 可以清楚了解，用等离子处理来形成所期望的凹凸状粗化面的场合，从扫描电镜(SEM)照片可见，已经充分粗化，经退

火后并不膨胀，有良好的剥离强度，在焊接耐热试验中也没有膨胀等问题。与此相反，在比较例 1、2 中，由于所选择树脂彼此相溶，在等离子处理后的 SEM 照片中看不到一定程度的粗糙面，没有得到所期望的粗糙度，在退火后和焊接耐热试验中都发生膨胀，剥离强度也不充分。

由以上所述，本发明的多层印刷电路板用绝缘树脂组合物可以发挥下述优异的作用效果：

为确保导体层与绝缘层的粘附力，把绝缘层表面进行粗糙化，不用历来进行那样的由氧化剂等的湿式处理，而可以用生产性高的等离子处理等干式法处理，由此得到了稳定的粗糙化形状，并没有迄今存在的繁杂的浴管理和废液处理的问题，而且可以实现高粘附强度。进一步说，用此绝缘树脂组合物可以制造兼备高耐热性、高电特性、线路密度高的多层印刷电路板。

[图 1]表示的是用本发明绝缘树脂组合物的印刷电路板的制造工序的示意图。

[图 2]表示的是以往的印刷电路板制造工序的示意图

图中的 13：芯材，14：布线图案，15：绝缘层(绝缘树脂组合物)，
19：电镀用基底导体层，20：导体层

说 明 书 图

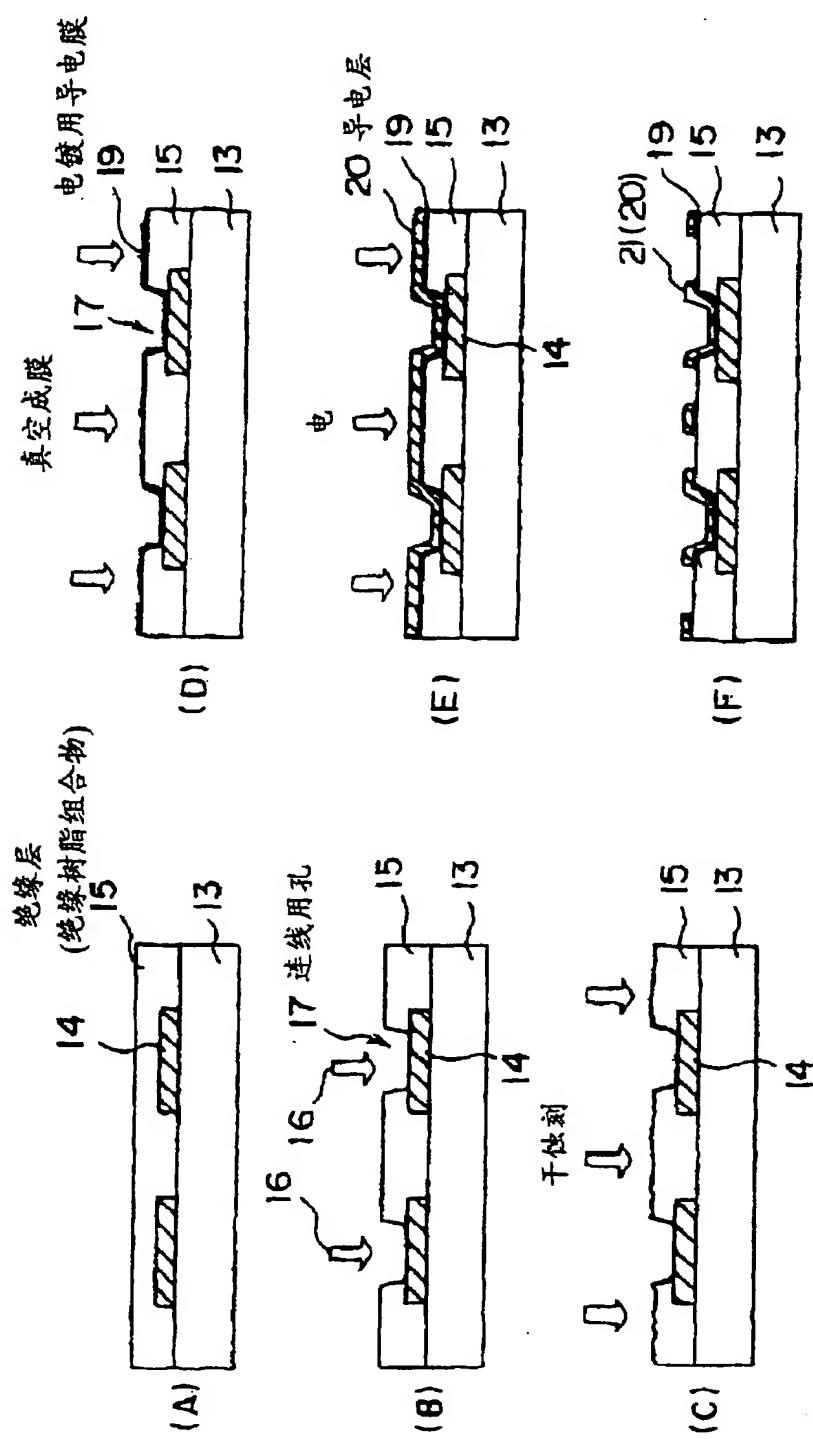


图 1

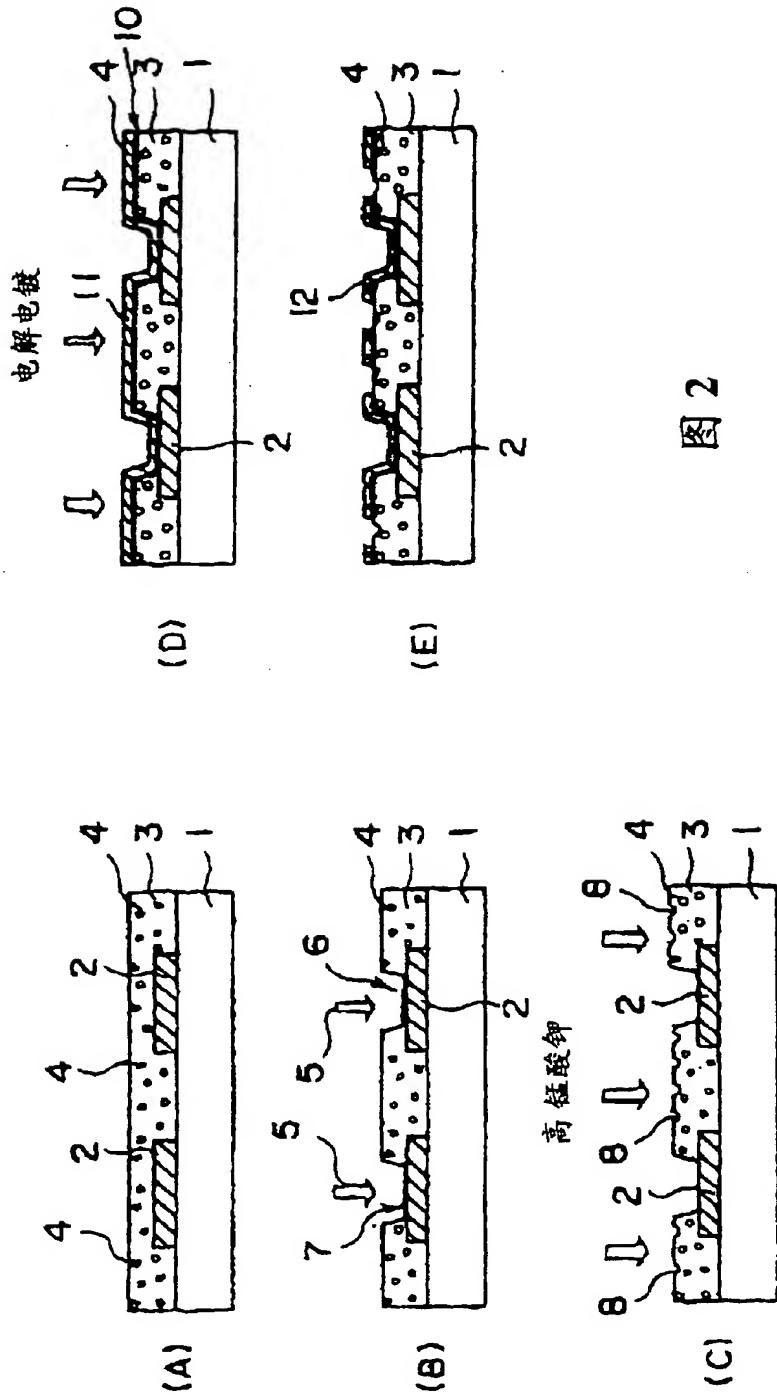


图 2